UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série U, n° 129

SUR LA PRÉPARATION DES ALDÉHYDES PAR LA MÉTHODE A L'HEXAMÉTHYLÈNETÉTRAMINE

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

présentée et soutenue le 17 novembre 1947

par

Jeanne SMADJA

Pharmacien

JURY { MM. M. SOMMELET, *Président.*
R. CHARONNAT, *Professeur.*
J.-A. GAUTIER, *Maître de Conférences.*

IMPRIMERIE DAVY

53, RUE DE LA PROCESSION, PARIS

1947

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Série U, n° 129

SUR LA PRÉPARATION DES ALDÉHYDES PAR LA MÉTHODE A L'HEXAMÉTHYLÈNETÉTRAMINE

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

présentée et soutenue le 17 novembre 1947

par

Jeanne SMADJA

Pharmacien

JURY { MM. M. SOMMELET, *Président*
R. CHARONNAT, *Professeur*
J.-A. GAUTIER, *Maître de Conférences.*

IMPRIMERIE DAVY
53, RUE DE LA PROCESSION, PARIS

1947

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION :

MM. René FABRE, *Doyen*, ✻, ⚜ I.
Marcel SOMMELET, *Assesseur*, ✻, ⚜ I.
H.-J. LIONNET, *Secrétaire*, ✻, ⚜ I.

PROFESSEURS :

MM.	SOMMELET, ✻, ⚜ I.	Chimie organique.
	FABRE, ✻, ⚜ I.	Toxicologie.
	PICON, ✻, ⚜ I.	Chimie minérale.
	DELABY, ✻, ⚜ I.	Pharmacie chimique.
	MASCRE, ✻, ⚜ I.	Botanique.
	SARTORY, C. ✻, ⚜ I.	Microbiologie.
	FLEURY, ✻, ⚜ I.	Chimie biologique.
	JANOT, ⚜ I.	Pharmacie galénique.
	VALETTE, ⚜ I.	Zoologie appliquée.
	CHARONNAT, ⚜ I.	Chimie analytique.
	BEDEL, ✻, ⚜ I.	Législation, Déontologie et Histoire de la Pharmacie.
	PARIS	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale.
	GUILLOT	Physique.
	RAOUL	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : MM. RADAIS, O. ✻, ⚜ I.

Professeurs honoraires :

MM. DELEPINE, O. ✻, ⚜ I. et LEBEAU, O. ✻, ⚜ I., Membres de l'Institut. PERROT, C. ✻, ⚜ I., COUTIERE, O. ✻, ⚜ I., BOUGAULT, O. ✻, ⚜ I., LUTZ, ✻, ⚜ I., GORIS, O. ✻, ⚜ I., HERISSEY, O. ✻, ⚜ I., LAUNOY, O. ✻, ⚜ I.

MAITRES DE CONFERENCES :

MM.	GAUTIER, ⚜ I.	Sciences physiques et chimiques.
Mlle	LAMBIN, ⚜ I.	Sciences naturelles.
MM.	DOMANGE, ⚜ I.	Sciences physiques et chimiques.
	CRETE	Sciences naturelles.
	COURTOIS	Sciences physiques et chimiques.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES :

MM.	CORRIEZ, ⚜ I.	Physique.
	N.	Chimie biologique, Bromatologie et Pharmacie chimique.
	MORETTE, travaux pratiques de 2e et 3e années	Chimie analytique.
	QUEVAUVILLER	Microbiologie.
	HARISPE, travaux pratiques de 1re année	Chimie générale et pharmaceutique.
	CAVIER	Micrographie.

Bibliothécaire en Chef : M. BARNIER, ⚜ A.

Bibliothécaire : Mlle LAVAUD, ⚜ A.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON MAITRE

M. le Professeur M. SOMMELET,
Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris,
Pharmacien honoraire des hôpitaux de Paris,
Chevalier de la Légion d'honneur.

En hommage de profonde gratitude
et de fidèle et respectueux attachement.

A LA MEMOIRE DE MES PARENTS.

A MA FAMILLE.

A MES AMIS,

SUR LA PRÉPARATION DES ALDÉHYDES PAR LA MÉTHODE A L'HEXAMÉTHYLENETETRAMINE

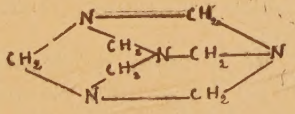
Introduction

Butlerow a montré, en 1859 (1), que l'aldéhyde formique réagit sur l'ammoniaque de façon toute autre que ses homologues les plus voisins. Dans cette action mutuelle, quatre molécules d'ammoniaque et six molécules de méthanal entrent en jeu, et l'équation représentative de cette réaction peut être formulée de la manière suivante :

$$6\ H-CHO + 4\ NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6\ H_2O$$

d'où le nom d'hexaméthylènetétramine qui fut attribué au produit obtenu. C'est un composé solide, cristallisant en rhomboèdres, solubles dans l'eau, sublimables à chaud, utilisé en médecine comme antiseptique urinaire sous le nom d'urotropine. Son étude a fait l'objet de nombreuses recherches entreprises en vue de fixer son caractère chimique ainsi que les détails de sa structure moléculaire. A. Wohl (2) Duden et Scharf (3) Loösekann (4) Delépine (5) ont largement contribué à son histoire chimique.

L'hexaméthylène tétramine possède les propriétés d'une base monoacide faible se rapprochant des monoamines tertiaires. Elle est stable en milieu alcalin mais est hydrolysée par les acides, principalement en aldéhyde formique et ammoniaque. On la considère comme ayant une structure cyclique et sa formule de constitution la plus vraisemblable est celle qui fut proposée par Duden et Scharf (3)



Il est bon de remarquer, à ce sujet, que cette base fut le premier composé organique dont la structure fut déterminée par voie roentgenographique et que le résultat obtenu suivant cette méthode est venu confirmer la formule qui lui avait été attribuée sur la base de son comportement chimique. Cette formule consiste en un ensemble de quatre cycles à six chainons alternés de

carbone et d'azote. Les mesures faites montrèrent que, non seulement les valences du carbone forment des angles tétraédriques l'une avec l'autre, mais aussi que les valences des quatre atomes d'azote forment, entre elles, des angles tétraédriques (6).

La molécule de l'hexaméthylènetétramine possède, à un haut degré, comme les amines tertiaires, la propriété d'additionner les halogénures d'alcoyle ; elle se combine en effet comme l'a montré Wohl (2) en solution alcoolique froide, à l'iodure de méthyle, pour engendrer un monoiodométhylate $(C_6H_{12}N_4)CH_3I$.

La transformation ne va pas plus loin, un seul atome d'azote se montrant actif dans cette réaction. L'hexaméthylènetétramine jouit de façon très étendue de ce pouvoir particulier de combinaison vis-à-vis d'un molécule d'halogènure d'alcoyle.

Les composés de ce genre, qui en dérivent, présentent une instabilité particulière. Lorsqu'on traite par exemple comme l'a fait Wohl (2) l'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine, en solution aqueuse ou alcoolique, par l'oxyde d'argent qui devrait le transformer en hydrate d'ammonium quaternaire,

on obtient bien une liqueur à réaction alcaline, mais l'hydrate d'ammoniun formé tout d'abord est instable et se détruit rapidement avec mise en liberté de méthylamine et d'hexaméthylènetétramine.

Au cours de cette modification, le destruction de la molécule du sel quaternaire s'effectue de façon telle que le reste CH_3 entraîne avec lui l'atome d'azote qui lui est attaché en même temps qu'il y a production d'hexaméthylènetétramine.

Le même processus de réaction se retrouve lorsqu'on réalise l'hydrolyse d'un sel quaternaire quelconque dérivé de l'hexaméthylènetétramine non plus en milieu alcalin, mais en présence d'un acide fort, tel que l'acide chlorhydrique concentré

$$C_6H_{12}N_4RX + 6\ OH_2 \rightarrow 6\ CH_2O + 3\ NH_3 + H_3NRX$$

Il y a, alors, production d'aldéhyde formique libre, d'ammoniaque à l'état de chlorure d'ammonium, plus une amine primaire à l'état de chlorhydrate.

Cette réaction a été le point de départ d'une méthode fort remarquable de synthèse des amines primaires, établie par Delépine (5). Dans sa forme finale, ce procédé met en jeu, à côté de l'acide concentré, l'alcool fort ; celui-ci, en présence de l'aldéhyde et du milieu acide, détermine le passage de l'aldéhyde à l'état de formal diéthylique dont on peut priver facilement le mélange réactionnel en raison de sa volatilité ; ce qui simplifie l'opération.

En ce qui concerne l'action des alcalis sur les sels quaternaires de l'hexaméthylènetétramine, son étude, ébauchée par

Wohl, a été reprise plus tard par Hock (7) qui ne semble pas avoir apporté de résultats définitifs.

Dans une communication présentée à l'Académie des Sciences, le 10 novembre 1913 (8) M. Sommelet indiquait avoir observé que le chlorobenzylate d'hexaméthylènetétramine se décompose à l'ébullition de sa solution aqueuse, de façon profonde, en donnant naissance à l'aldéhyde benzoïque :

$$C_6H_{12}N_4 \begin{matrix} Cl \\ CH_2 - C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow C_6H_5 - CHO$$

La transformation est facile à observer : il suffit, pour la réaliser, de dissoudre une petite quantité de chlorobenzylate dans plusieurs fois son poids d'eau, puis de porter la liqueur à l'ébullition ; assez rapidement le liquide se trouble et, après un temps assez court, l'aldéhyde formée se rassemble en une couche surnageante. Le rendement obtenu en aldéhyde est en moyenne voisin de 60 p. 100 du rendement théorique. Cette propriété appartient à la plupart des combinaisons de l'hexaméthylènetétramine avec les dérivés halogénés à fonction simple de la série du chlorure de benzyle.

La même décomposition est possible à partir des sels quaternaires dérivés des halogénures acycliques à faible poids moléculaire, mais, dans ce dernier cas, les rendements restent inférieurs à ce qu'ils sont, quand il s'agit des halogénures analogues au chlorure de benzyle (9).

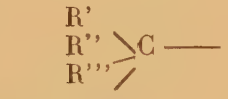
F.-L. Hahn et H. Walter (10) montrèrent plus tard que le benzène sulfonate d'allyle s'unit à l'hexaméthylènetétramine avec formation d'un composé quaternaire, et que ce sel est décomposé lors de la distillation de la solution aqueuse avec production d'acroléine.

En 1932, M. R. Delaby (11) a montré que l'on pouvait transformer en aldéhydes (β. homoacroléines) certains vinylaryl et vinylaralcoylcarbinols en les faisant passer à l'état d'esters bromés, puis ceux-ci à l'état de sels quaternaires d'hexaméthylènetétramine que l'on décompose par l'action de l'eau bouillante.

La méthode de préparation des aldéhydes au moyen de l'hexaméthylènetétramine et des halogénures d'alcoyle, ne possède pas un caractère général. Son application correspond surtout à la mise en œuvre des halogénures analogues au chlorure de benzyle. Et même, en ce domaine, elle est susceptible de présenter des anomalies assez prononcées pour que le rendement en aldéhyde soit plus ou moins diminué. Comme la cause réelle de ces processus irréguliers ne se manifeste pas de façon évidente, cette méthode de travail reste quelque peu empirique.

Dans le but d'étudier quel pouvait être, au cours de cette réaction, l'influence de la nature de certains groupements hydrocarbonés présents sur le noyau du chlorure de benzyle utilisé, nous avons employé quelques-uns de ses homologues contenant dans

leur molécule des groupements d'alcoyles tertiaires répondant au schéma :



Nous suivrons, dans l'exposé de notre travail, le plan suivant :

Nous passerons en revue, dans une *première partie*, quelques exemples de réactions anormales déjà connues ou examinées par nous.

Dans une *deuxième partie*, nous exposerons le détail des opérations réalisées en vue d'obtenir les aldéhydes suivants :

Chapitre 1 : aldéhyde paratertiobutyl benzoïque,
» 2 : » paratertioamyl benzoïque,
» 3 : » paraméthyldiéthylcarbinyl benzoïque.
» 4 : » paratriéthylcarbinyl benzoïque.
» 5 : » paraméthyléthylpropylcarbinyl-benzoïque.
» 6 : » diméthyl-2, 4 tertiobutyl-6 benzoïque.

Chaque chapitre comprendra l'exposé de la préparation des matières premières utilisées en vue de l'obtention de chaque aldéhyde, de celle de l'aldéhyde, les propriétés, et quelques dérivés de ce dernier.

Nous terminerons par les conclusions.

*
* *

Avant d'aborder l'exposé de nos recherches, nous tenons à exprimer notre vive reconnaissance à notre Maître Monsieur le Professeur Sommelet, qui nous a réservé un accueil si bienveillant dans son laboratoire, où il nous a donné l'exemple du travail et de la persévérance, et a bien voulu nous prodiguer ses conseils si précieux.

Nous remercions aussi Mme J.-V. Harispe, assistante de la chaire de Chimie organique de la Faculté de Pharmacie de Paris, qui a bien voulu nous accorder son aide patiente et éclairée.

Que M. le Professeur Charonnat, Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris, et M.-J.-A. Gautier, Maître de Conférences à la même Faculté, qui ont bien voulu nous faire l'honneur de faire partie du Jury de cette thèse, trouvent ici l'expression de notre respectueuse gratitude.

Nous tenons aussi à remercier le Centre National de la Recherche Scientifique de l'aide matérielle qu'il nous a généreusement accordée, facilitant ainsi l'achèvement de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

REMARQUES AU SUJET DE LA PRÉPARATION DES ALDÉHYDES AU MOYEN DE L'HEXAMÉTHYLÈNE TÉTRAMINE, ANOMALIES

L'application de la méthode de préparation des aldéhydes au moyen de l'hexaméthylènetétramine peut revêtir deux formes différentes :

1°. — Il est possible de réaliser d'abord la production du sel d'ammonium quaternaire résultant de l'addition, à la base, du dérivé halogéné à transformer, soit, par exemple, de combiner le chlorure de benzyle à l'hexaméthylènetétramine en vue d'obtenir le chlorobenzylate :

$$C_6H_{12}N_4 \begin{matrix} \nearrow Cl \\ \searrow CH_2 - C_6H_5 \end{matrix}$$

puis, de transformer ce dernier en aldéhyde benzoïque par ébullition de la solution aqueuse dans un appareil distillatoire : l'eau qui passe à la distillation entraîne le produit formé au cours de la réaction.

2° — On peut encore mettre en œuvre le chlorure de benzyle en nature, que l'on traite directement par l'hexaméthylène tétramine, mise en solution dans l'alcool à 60-70°. On chauffe le mélange à reflux pendant un temps convenable puis, après refroidissement, on neutralise par l'acide chlorhydrique la liqueur obtenue, et l'on distille avec colonne à fractionner jusqu'à élimination de la plus grande partie de l'alcool. L'aldéhyde reste dans le ballon distillatoire sous forme d'une couche huileuse surnageant un liquide aqueux jaunâtre ; il est séparé par les procédés ordinaires et purifié finalement par passage à l'état de dérivé bisulfitique, puis décomposition de ce dernier et rectification de l'aldéhyde. M. Sommelet qui a expérimenté comparativement suivant l'un et l'autre des modes indiqués, a observé qu'ils sont en général équivalents. Ils conduisent finalement à un rendement brut en aldéhyde qui, calculé d'après la quantité de bisulfitique isolé est voisin de 70 p. 100.

La partie aqueuse qui reste après extraction de l'aldéhyde a une composition assez complexe ; on peut y mettre en évidence une proportion assez notable de monométhylamine, à côté de

quantités moindres de diméthylamine, de triméthylamine, de benzylamine, et d'hexaméthylènetétramine.

Aucun de ces composés ne permet, d'après sa nature, de formuler une présomption acceptable relative au mécanisme de la transformation.

§ 1. — Préparation de l'aldéhyde benzoïque à partir du bromobenzylate d'hexaméthylènetétramine

Le bromobenzylate d'hexaméthylènetétramine :

$$(CH_2)_6N_4 \langle {}^{Br}_{CH_2 - C_6H_5}$$

a été obtenu par nous en chauffant à reflux 20 g. d'hexaméthylènetétramine en solution chloroformique avec 28 g. de bromure de benzyle. Le sel quaternaire a été isolé puis chauffé à l'ébullition avec 300 g. d'eau. Il passe à la distillation, par entraînement, une quantité d'aldéhyde benzoïque correspondant à un rendement de 70 p. 100.

Le liquide aqueux provenant de la réaction, desséché à 100° fournit un résidu sec entièrement soluble dans l'alcool absolu. Après cristallisation, on peut isoler une fraction *a* et une fraction *b* formant (à elles deux) une bonne partie du résidu initial. Ces produits contiennent du brome et donnent à l'analyse, les résultats suivants :

fraction *a* : Br % : 33,78; F. 257-258° (bloc)
b : » 33,92

La fraction a, mise en solution aqueuse, donne, de plus, un bromoaurate, poudre rouge colcothar, F. vers 240° au bloc Maquenne (1) contenant 29.56 % d'or. Le chiffre théorique pour le bromométhylate d'hexaméthylènetétramine en brome

$$(CH_2)_6N_4 \langle {}^{Br}_{CH_3}$$

est le suivant : Br % : 34,04 et pour le bromoaurate Au % : 29,33.

L'identification du bromométhylate ci-dessus a été complétée par comparaison avec le bromométhylate synthétique. Ce dernier a été obtenu en chauffant à 100-110° en tube scellé, de l'hexaméthylènetétramine sèche avec un excès de bromure de méthyle en solution chloroformique. Le bromométhylate déposé est recueilli, mis à cristalliser dans l'alcool à 95° d'où il se dépose sous la

(1) Tous les points de fusion indiqués par la suite ont été déterminés au moyen du bloc de Maquenne.

forme d'aiguilles un peu efflorescentes, F. 255° qui donnent à l'analyse, Br % 34,32 (théorie 34,04).

La conclusion qui découle de ces faits est que la partie principale du produit accessoire qui se forme en même temps que l'aldéhyde au cours de la décomposition du bromobenzylate d'hexaméthylènetétramine est constituée par du bromométhylate de la même base.

§ 2. — Préparation de l'aldéhyde benzoïque à partir de l'iodobenzylate d'hexaméthylènetétramine

Nous avons effectué cette réaction pour comparer son résultat avec celui de l'opération précédemment décrite. L'iodobenzylate de l'hexaméthylènetétramine se comporte vis-à-vis de l'eau bouillante de la même façon que le bromobenzylate ; il se décompose avec formation d'aldéhyde benzoïque et simultanément d'iodométhylate d'hexaméthylènetétramine.

Ce dernier composé a été caractérisé par le dosage de l'iode qu'il contient (I % trouvé : 45,01 ; théorie 45,19) ainsi que par le point de fusion de la combinaison moléculaire à laquelle il donne lieu avec l'iodoforme.

$$\left[(CH_2)_6\, N_4 \Big\langle {}^{I}_{CH_3} \right] CHI_3, \quad F = 191°\text{-}192 \ (12).$$

Il est probable que les deux sels quaternaires cités aux paragraphes précédents : bromométhylate et iodométhylate d'hexaméthylènetétramine sont des sous-produits des réactions signalées et comportant formation d'aldéhyde. Ils peuvent résulter d'un réarrangement intramoléculaire de groupements d'atomes provenant de la destruction de la molécule d'hexaméthylènetétramine.

D'après F.-L. Hahn et Walter (10) en effet, on peut, à partir d'un sel d'ammonium halogéné, d'ammoniaque, d'aldéhyde formique et d'eau par ébullition, obtenir le sel correspondant de méthyl hexaméthylènetétraminammonium ce que représente l'équation :

$$6\ NH_3 + 2\ NH_3X + 15\ CH_2O \rightarrow \quad 2\ C_6H_{12}N_4 \Big\langle {}^{CH_3}_{X} + 13\ OH_2 + CO_2$$

Ce fait a été vérifié par nous.

§ 3. — Essai de préparation d'aldéhydes benzoïques substitués au noyau par des groupements élestronégatifs

On pouvait se demander si la présence de groupements négatifs au noyau benzénique chez le chlorure de benzyle exercerait une influence perturbatrice sur le processus de leur transformation en aldéhyde par l'hexaméthylènetétramine.

a) Fr. Mayer et F.-A. English (13) ont fait diverses expé-

riences dans le but d'éclairer ce point. Le chlorure de benzyle orthochloré chauffé avec une solution d'hexaméthylène-tétramine dans l'alcool à 60° se transforme alors en aldéhyde orthochlorobenzoïque qui a été caractérisé par le point de fusion F. 138° de l'acide qui résulte de son oxydation. Le chlorure de benzyle parachloré, traité de même, conduit à l'aldéhyde benzoïque p. chloré que l'oxydation transforme en acide p. chlorobenzoïque F. 238-239°.

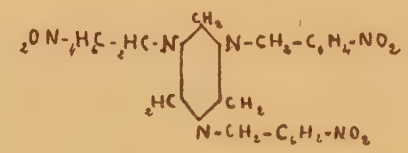
Ces réactions sont donc normales.

b) Mais, les deux auteurs cités ont constaté que les choses se passaient de toute autre manière lorsqu'on s'adresse à des chlorures de benzyle nitrés au noyau en *ortho* ou en *para*.

Le chlorure de benzyle *ortho* nitré se combine facilement, en milieu chloroformique avec l'hexaméthylènetétramine en donnant le sel quaternaire :

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\ (C_6H_{12}N_4)\\NO_2\ (2)\end{cases}$$

Ce chlorobenzylate *ortho* nitré, chauffé avec de l'acool à 60° se transforme en tri-(o.nitrobenzyl)-triméthylènetriamine F. 112°.



en même temps qu'il se forme un corps jaune brun, fusible à 153°5. La tri-(orthonitrobenzyl)-triméthylènetriamine a été caractérisée par les résultats de son hydrolyse chlorhydrique : mise en liberté d'aldéhyde formique et d'orthonitrobenzylamine. Le chlorure de benzyle *para* nitré se comporte de manière semblable. On prépare le paranitrochlorobenzylate d'hexaméthylènetétramine comme plus haut. Le sel se décompose vers 186°. Si on le chauffe avec de l'alcool à 60°, il se transforme suivant le processus précédent en donnant naissance à la tri-(p.nitrobenzyl) triméthylènetriamine. Il ne se forme pas d'aldéhyde dans ces deux cas.

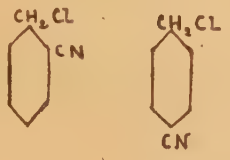
On voit donc que la substitution du noyau par un halogène n'empêche pas la formation d'aldéhyde, tandis que pour une substitution plus fortement électronégative, il n'en est plus de même.

§ 4. — Essais de préparation d'aldéhydes cyanobenzoïques

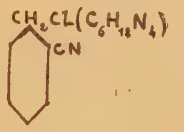
Comme suite aux travaux de Mayer et English, nous avons essayé de préparer des aldéhydes benzoïques substitués au noyau benzénique par un groupement — CN. Nous avons employé comme matières premières les nitriles toluiques ω-chlorés *ortho* et

para, faciles à obtenir par chloration directe à la température de 150-155°.

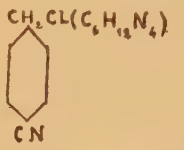
Ces deux nitriles :



donnent quand on les traite à chaud par une solution chloroformique d'hexaméthylènetétramine, respectivement l'ortho-cyano-chlorotoluylate d'hexaméthylènetétramine (I)



et le para cyano-chlorotoluylate (II)



Le *produit d'addition* I (rendement 82 %) fond au bloc à 217° et contient Cl % 12,3 (théorie, Cl% : 12.) il est très altérable à l'air. Traité par l'eau bouillante, il se décompose. L'épuisement à l'éther ne fournit qu'une très faible quantité d'un produit cristallisé réagissant sur le phénylhydrazine. L'étude n'en a pas été poursuivie.

Le produit d'addition II du nitrile paratoluique ω-chloré à l'hexaméthylènetétramine se forme dans les mêmes conditions que le précédent (rendement 73 %).

Il forme des cristaux incolores, F. 204°, Cl % : 11,64 (théorie Cl % 12,17;) il est plus stable que l'isomère *ortho*. Si on le soumet à l'ébullition avec 10 fois son poids d'eau, il se décompose, ce qui provoque l'apparition d'une huile surnageante. On refroidit après une demi-heure, acidule le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique et épuise à l'éther. La solution éthérée, après lavage à l'eau et dessication, laisse, après évaporation, de longues aiguilles incolores entraînables par la vapeur d'eau (rendement voisin de 40 %).

On purifie par cristallisation dans l'alcool à 30° ; on obtient des aiguilles bien formées, F. 99°-99°5. Ce produit n'est autre que

l'aldéhyde p. cyanobenzoïque. Phénylhydrazone, F. vers 150°, semicarbazone, F. 289°.

Cet aldéhyde peut être obtenu, avec un rendement analogue par chauffage de nitrile ω-chloro-paratoluique avec l'hexaméthylènetétramine en présence d'alcool à 80°.

§ 5. — Anomalies au cours de la préparation de l'aldéhyde paratoluiqne

Nous avons préparé l'aldéhyde paratoluique en décomposant par l'eau bouillante le méthyl-4 chlorobenzylate d'hexaméthylènetétramine :

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2Cl\text{-}C_6H_{12}N_4 \ (1) \\ CH_3 \ (4) \end{cases}$$

Le dérivé halogéné employé à la préparation du sel quaternaire résultait de l'action du chlore sur le paraxylène bouillant, il distillait à 88° sous 13 mm.

Son produit d'addition à l'hexaméthylènetétramine a été préparé suivant la méthode ordinaire : il a été isolé puis mis en présence d'eau dans un appareil distillatoire. La chauffe, progressivement, entraîne la production d'un trouble, puis une séparation d'un produit huileux surnageant formé d'aldéhyde paratoluique que l'on élimine par entraînement à la vapeur d'eau. Quand cette opération est terminée, on constate, après refroidissement, l'existence de cristaux incolores de forme prismatique à la surface du résidu aqueux de distillation.

Ce produit est recueilli par essorage ; on le purifie par cristallisation dans l'alcool à 95° où il est plus soluble à chaud. Il fond 142°, se montre peu soluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide acétique.

Il ne contient pas d'halogène, mais renferme de l'azote ; il donne au dosage (selon Dumas) N % : 10,72, chiffre qui se rapproche du taux d'azote que l'on peut prévoir (N % : 10,52) pour l'imine $CH_2{=}N - CH_2 - C_6H_4 - CH_3$ qui pouvait s'être formée
(1) (4)
au départ de l'aldéhyde formique et de la paraméthylbenzylamine. La détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique indique un chiffre de 304.6.

Ce produit est hydrolysable par l'acide chlorhydrique en donnant naissance à de l'aldéhyde formique et à de la paraméthylbenzylamine : 1 g. de substance est chauffé en tube scellé avec 2 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 2 cm³ d'alcool à la température de 100°-110° pendant 24 heures. A l'ouverture du tube, il y a dégagement de chlorure d'éthyle, et le contenu du tube se prend en une masse cristalline. On recueille ce contenu et on l'évapore à sec, en condensant les vapeurs formées. Le distillat présente l'odeur du formol diéthylique dont on vérifie la présence par la réaction de J.-A. Trillat (14). Dans ce but, une partie du

distillat est additionnée de 1 cm³ de diméthylaniline ; le tout est chauffé en vase clos pendant plusieurs heures, puis on alcalinise et élimine la diméthylaniline par distillation à la vapeur d'eau. Le résidu de cette opération, additionné d'acide acétique, puis de bioxyde de plomb donne une coloration bleue.

D'autre part, le résidu cristallin résultant de l'hydrolyse est purifié par cristallisations d'abord dans l'eau chlorhydrique, puis dans l'alcool. Le composé se présente, alors, sous forme d'aiguilles F. 164-165°, Cl % : 22,96 (théorie Cl % 22,53 pour le chlorhydrate de paraméthylbenzylamine : $CH_3 - C_6H_4 - CH_2 - NH_2$, (4) (1) ClH). Ce chlorhydrate a, de plus, été transformé en un picrate F. 213-214° et en un chloroplatinate cristallisant dans l'eau bouillante en paillettes jaune orangé F. 234°, Pt % : 29,82, (théorie Pt. % 29,90 pour $(CH_3C_6H_4CH_2NH_2, ClH)_2 Cl_4$ Pt.

L'identité de la base déjà caractérisée par les résultats précédents a été confirmée de la manière suivante : on prépare la paraméthylbenzylamine suivant la méthode de Delépine, par hydrolyse chlorhydrique en présence d'alcool du chloro-p-toluylate d'hexaméthylènetétramine ; on obtient ainsi le chlorhydrate cherché dont les dérivés possèdent les caractères suivants :

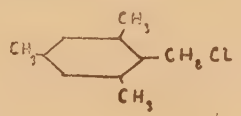
Chlorhydrate F. 164-165°, Cl % 22,43; (théorie 22,53)
picrate F. 213-214°.
Chloroplatinate F. 234-235°, Pt. % 29,72 ; (théorie 29,90).

On peut conclure en disant que le produit accessoire qui se forme dans les conditions de préparation de l'aldéhyde paratoluique doit être envisagé comme un des polymères de la méthylène-paraméthylbenzylamine de formule :

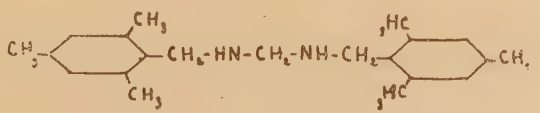
$(CH_2 = N - CH_2 - C_6H_4 - CH_3)n.$

§ 6. — Réaction anormale dans un essai de préparation de l'aldéhyde triméthyl-1, 3, 5 benzoïque

Fuson (15) ayant cherché à préparer cet aldéhyde en condensant le chlorure de mésithyle,



avec l'hexaméthylènetétramine puis décomposant par l'eau le sel quaternaire ainsi obtenu, a pu isoler un produit accessoire auquel fut attribuée la structure suivante et possédant le schéma : $CH_2Cl\ (C_6H_{12}N_4)$



DEUXIÈME PARTIE

ALDÉHYDE TERTIOBUTYL-4 BENZOIQUE

En vue de la préparation de l'aldéhyde tertiobutyl-4-benzoïque, nous avons préparé les matières premières nécessaires à partir de l'alcool butylique tertiaire du commerce séché et distillé (Eb.$_{759}$ = 82°,5).

Nous avons effectué successivement la synthèse

1° — du tertiobutyl benzène $(CH_3)_3 - C - C_6H_5$
2° — du dérivé chlorométhylé correspondant à ce carbure :

$$(CH_3)_3 - C_6H_4 - CH_2Cl$$

1° — pour *l'obtention du carbure*, nous avons effectué les réactions suivantes :

$$I)\ (CH_3)_3 - C - OH + ClH \rightarrow (CH_3)_3 - C - Cl + OH_2$$

$$II)\ (CH_3)_3 - C - Cl + C_6H_6 \xrightarrow{Cl_3Al} (CH_3)_3 - C - C_6H_5 + ClH$$

1° Préparation du tertiobutylbenzène :

a) *Chlorure de butyle tertiaire.*

L'estérification de l'alcool butylique a été effectuée de deux façons différentes : par l'acide chlorhydrique et par le chlorure d'acétyle.

La première méthode a été décrite par Schramm (16). L'alcool butylique tertiaire est soumis à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sec en refroidissant par un courant d'eau, jusqu'à saturation ; le mélange se sépare en deux couches. La couche supérieure est décantée, lavée avec une solution de carbonate de sodium (10 %), à l'eau, puis séchée sur le sulfate de sodium anhydre. Le liquide séché fournit, par distillation, le chlorure Eb. $_{760}$ = 50-51° (rendement 80 %).

L'action du chlorure d'acétyle sur les alcools tertiaires fut étudiée en premier lieu par Henry (17). Il se trouva ainsi conduit à différencier ces derniers des alcools primaires et secondaires. En effet, alors que les alcools secondaires et primaires traités par

le chlorure d'acétyle donnaient les esters acétiques correspondants, selon les réactions

$$R — CH_2OH \rightarrow R — CH_2 — OCO — CH_3$$

$$R — CHOH — R' \rightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CH — OCO — CH_3$$

Les alcools tertiaires se comportaient autrement et donnaient un chlorure d'alcoyle, selon l'équation :

$$(R_1,R_2,R_3)\ C — OH + CH_3 — CO — Cl \rightarrow (R_1,R_2R_3)\ C — Cl + CH_3 — COOH$$

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant on introduit : alcool butylique tertiaire (1 mol.) puis, goutte à goutte en refroidissant le chlorure d'acétyle (1,1 mol.). On agite puis abandonne le mélange au froid jusqu'à ce que la réaction soit calmée. On chauffe alors au bain-marie pendant une à deux heures. On reprend par l'eau, on lave avec une solution de carbonate de sodium (10 %) puis à l'eau la couche surnageante que l'on décante puis sèche sur le sulfate de sodium anhydre. Par distillation on obtient le chlorure de butyle tertiaire $Eb._{760} = 50\text{-}51°$ (rendement 75 %).

b) *Le tertiobutylbenzène* a été d'abord préparé par Schramm (16) à partir du chlorure de butyle tertiaire et du benzène en présence du chlorure d'aluminium ; il fut préparé également par Bœdtker (18).

Nous avons opéré de la manière suivante :

Dans un ballon de 2 litres on introduit d'abord 10 mol. de benzène puis 92.5 g. de chlorure de butyle tertiaire. A ce mélange on ajoute par *petites portions* 15 g. de Cl_3Al anhydre. On laisse en contact 24 heures en agitant de temps en temps, puis on chauffe au bain-marie tiède (50-60°) pendant 4 heures. Après refroidissement, le contenu de ce ballon est traité par de l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique. On extrait plusieurs fois par du benzène les liqueurs aqueuses puis les solutions benzéniques sont lavées, séchées sur le sulfate de sodium anhydre ; leur distillation fractionnée permet d'isoler le tertiobutylbenzène, $Eb._{760}$ 166° (rendement 85 %). Il est bon d'opérer suivant les indications données pour obtenir ce rendement.

2° Le chlorométhyl-1 tertiobutyl-4 benzène a été signalé pour la première fois par M. Sommelet (19) qui l'obtint en faisant agir l'éther chlorométhylique sur le tertiobutylbenzène en présence de tétrachlorure d'étain.

La technique que nous avons appliquée est celle qui a été mise au point par M. Sommelet pour la préparation des homologues du chlorure de benzyle (20). Le catalyseur employé est le chlorure stannique et l'agent de chlorométhylation, un composé

défini : $CH_2Cl — O — CH_3$ (Eb.$_{760}$ 63°) l'éther méthylique monochloré.

La réation s'effectue à basse température et dans le tétrachlorure de carbone.

Dans un ballon de 1 l. on introduit 1 mol. de tertiobutylbenzène que l'on dilue dans 375 cm^3 de tétrachlorure de carbone sec. On ajoute 1,1 mol. de l'éther chlorométhylique $Cl\ CH_2 — OCH_3$. Le mélange est plongé dans un bain réfrigérant. Lorsque la température est descendue aux environs de — 10° on fait tomber goutte à goutte, en agitant 1/4 de mol. de chlorure stannique. La température ne doit pas s'élever au-dessus de 0°.

Lorsque tout le chlorure stannique a été ajouté, on laisse en contact une heure dans le bain réfrigérant en agitant de temps en temps. Au bout de ce temps, le mélange est décomposé par de l'eau glacée. Il se forme deux couches ; la couche aqueuse supérieure est lavée plusieurs fois avec du tétrachlorure de carbone. Les solutions de tétrachlorure de carbone réunies sont lavées deux ou trois fois avec une solution d'acide chlorhydrique au demi dans le but d'éliminer le chlorure stannique, puis à l'eau, et séchées sur le chlorure de calcium anhydre.

Par distillation, nous avons recueilli une portion Eb. $_{35} = 79°$ qui n'est autre que du tertiobutylbenzène non transformé et une portion Eb. $_{28}$ = 136-137° qui représente le produit cherché. Celui-ci a donné à l'analyse :

Cl % trouvé 19,21
Cl % théorie 19,45

Il s'agit donc bien du tertiobutylbenzène chlorométhylé.

Le rendement est voisin de 40 % et, si l'on tient compte du carbure récupéré, de 56 %.

Aldéhydeparatertiobutylbenzoïque

Cet aldéhyde fut préparé en 1898 par Verley (21) d'après le procédé de Grimaux, par ébullition du tertiobutyltoluène bromé avec une solution de nitrate de plomb. Il fut obtenu également par Tchichibabine, Elgasine et V. Lengold (22) à partir du magnésien du tertiobutylbenzène bromé qu'il fit agir sur l'orthoformiate d'éthyle. Il obtint ainsi l'acétal, par l'intermédiaire duquel il pu remonter à l'aldéhyde.

La société du Pont de Nemours (23) signala un procédé de préparation par introduction simultanée, à température ordinaire, d'oxyde de carbone, d'acide chlorhydrique gazeux et de chlorure de butyle tertiaire dans un mélange de benzène, de chlorure d'aluminium et de chlorure cuivreux.

Nous avons préparé cet aldéhyde :

1° — à partir du chlorométhyl-1 tertiobutyl-4 benzène et de l'hexaméthylènetétramine, en solution alcoolique.

2° — à partir du sel quaternaire que donne l'hexaméthylènetétramine avec le composé chlorométhylé du tertiobutylbenzène.

1° — Une molécule de carbure : chlorométhyl-1 tertiobutyl-4 benzène est additionnée d'une molécule d'hexaméthylène-

tétramine, et le mélange dissous dans 300 cm³ d'alcool à 70°. On porte à l'ébullition à reflux pendant six heures.

Le liquide se sépare en deux couches, une couche huileuse supérieure et une couche inférieure hydro-alcoolique. On en élimine l'alcool par distillation. On acidifie le résidu de distillation par l'acide chlorhydrique dans le but de transformer les composés basiques en chlorhydrates solubles dans l'eau. On extrait plusieurs fois au benzène, les solutions benzéniques réunies sont lavées à l'eau chlorhydrique et séchées sur le sulfate de sodium anhydre.

Après élimination du benzène par distillation, il reste une huile à odeur forte qui n'est autre que l'aldéhyde tertiobutylbenzoïque :

Cet aldéhyde a été caractérisé par *sa semicarbazone* qui, après cristallisation, dans l'alcool, donne F. 227° et dont le dosage d'azote fournit le résultat :

N % trouvé 18,92
N % théorie 19,09

ainsi que par son *oxime*, aiguilles F. 105° après cristallisation dans le sulfure de carbone. Le dosage d'azote a donné :

N % trouvé : 7,91
N % théorie : 7,98

Le rendement trouvé en aldéhyde a été de 65 à 70 %, il a été évalué dans une opération spéciale en isolant l'aldéhyde sous forme de semicarbazone que nous avons lavée, séchée et pesée.

Pour déterminer la position du groupement — CHO sur le noyau benzénique nous avons oxydé cet aldéhyde au moyen de permanganate de potassium selon la technique suivante :

1 g. d'aldéhyde est dissous dans 60 cm³ d'eau, on ajoute une solution de 1 g. de permanganate de potassium dans 100 cm³ d'eau et 1 g. de carbonate de sodium. On agite pendant deux heures, on détruit l'excès de permanganate par l'alcool, puis on essore. Le liquide filtré est évaporé, laissant un résidu que l'on dissout dans un peu d'eau. Par addition d'acide chlorhydrique, il se forme un précipité qui, recristallisé dans l'alcool donne des cristaux F. 164°. C'est le point de fusion indiqué par Tchichibabine (22) et par Verley (21) pour *l'acide paratertiobutylbenzoïque.*

Etude des produits secondaires formés dans la réaction

L'étude analytique des eaux-mères provenant du lavage de la solution benzénique d'aldéhyde, a révélé la présence des trois méthylamines, de chlorométhylate d'hexaméthylènetétramine (caractérisé par son point de fusion F. 195°) et une petite quantité d'une amine primaire qu'on isole à l'état de bromhydrate dont on dose le brome.

Br. % trouvé 1° 32,70
— — 2° 32,70
Br. % théorie 32,78

et qui est selon toute apparence le bromhydrate de la tertiobutyl-4 benzylamine F. 242°.

Nous avons effectué la synthèse de l'amine elle-même par réduction de l'oxime de l'aldéhyde paratertiobutyl benzoïque, à l'aide de sodium en présence de l'alcool absolu.

Nous avons opéré comme il suit :

1 mol. d'oxime est dissoute dans 10 fois son poids d'alcool absolu. On porte à l'ébullition. On ajoute alors, par petites portions, 18,5 g. de sodium, de façon à maintenir l'ébullition Lorsque tout le sodium a été consommé, on reprend par un peu d'eau, On élimine l'alcool par distillation, après avoir acidifié par l'acide chlorhydrique. On libère à nouveau l'amine par un excès de soude et on l'entraîne à la vapeur d'eau.

Le liquide aqueux est repris par du benzène, et la solution benzénique lavée puis distillée.

Nous avons ainsi obtenu un liquide incolore, d'odeur assez agréable, $Eb_{10} = 120°$.

Cette amine a été caractérisée par son picrate F.232° dont le dosage d'azote a donné le résultat :

N % trouvé : 14,04

N % théorie : 14,28 pour le picrate de la paratertiobutylbenzylamine et son chloroplatinate F. 236°.

2° Nous avons également obtenu l'aldéhyde paratertiobutyl benzoïque à partir du produit d'addition de l'hexaméthylènetétramine au chlorométhyl-1 tertiobutyl-4 benzène.

Ce produit d'addition est obtenu en chauffant à reflux pendant quelques heures un mélange d'une molécule de chlorométhyl-1 tertiobutyl-4 benzène et d'une molécule d'hexaméthylènetétramine dissoute dans dix fois son poids de chloroforme. Il se fait un précipité qui, essoré, séché, analysé a fourni le résultat suivant :

Cl % trouvé 12,31 F. 244-245°

Cl % théorie 12,35

Pour éliminer le solvant du précipité, il a été nécessaire de chauffer à l'étuve à 60-80° pendant plusieurs heures.

Ce composé, traité par l'eau bouillante, se détruit en donnant l'aldéhyde paratertiobutyl benzoïque que nous avons entraînée à la vapeur d'eau (rendement 30 % environ).

Nous obtenons, par ce procédé, en même temps que l'aldéhyde, un produit solide neutre azoté dépourvu de chlore insoluble dans l'eau, soluble dans le benzène.

Après cristallisation dans l'alcool, ce composé se présente sous la forme d'aiguilles bien formées F. 138-139°. Un dosage d'azote a donné : N % trouvé : 7,62.

Il semble que ces cristaux doivent être formulés ainsi :

qui représente la méthylène paratertiobutylbenzylamine (N % théorique = 8).

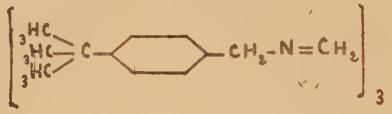
En effet, par chauffage en tube scellé pendant six heures à 120° d'une petite quantité du produit neutre (0,40 g.) en présence de 1 cm³ d'alcool à 95° et 1 cm³ d'acide chlorhydrique nous obtenons un mélange où nous pouvons mettre en évidence la présence d'aldéhyde formique par la méthode de Trillat (14) et, d'autre part, une amine que nous caractérisons par son picrate. Ce dernier fond à 232°-233° point de fusion du picrate de l'amine primaire dont nous avons indiqué la synthèse, plus haut, de formule :

c'est-à-dire de la paratertiobutylbenzylamine.

Une détermination du poids moléculaire par cryoscopie sur le produit neutre nous a donné les résultats :

Poids de substance : 0,1173 g.
Poids de benzène : 15,67 g.

abaissement du point de congélation : 0°,055 d'où P.M. = 530, ce qui correspond au trimère de formule :



(PM = 525)

ALDÉHYDE TERTIOAMYL-4 BENZOIQUE

Comme dans le cas de l'aldéhyde paratertiobutyl benzoïque, nous avons, pour la préparation de l'aldéhyde tertioamyl benzoïque, dû préparer le chlorure d'amyle tertiaire. Dans ce but, nous avons recouru à l'*alcool amylique tertiaire* du commerce qui a été desséché sur le carbonate de potassium, puis rectifié avec soin à 101°-102°.

Cet alcool, en vue de sa transformation en *chlorure d'amyle* tertiaire, a été soumis à l'action des deux réactifs déjà employés pour l'alcool butylique tertiaire, c'est-à-dire le gaz chlorhydrique d'une part et le chlorure d'acétyle de l'autre. Nous avons obtenu, en premier lieu, un rendement de 80 %, et, par le chlorure d'acétyle, un rendement de 75 %.

Le chlorure d'amyle obtenu distillait à 86° ; il fut employé immédiatement à la préparation du tertioamylbenzène. Schramm avait déjà préparé ce carbure (16) par la réaction de Friedel-Crafts à partir du même chlorure d'amyle et du benzène, sans indiquer de rendement.

En ce qui nous concerne, en suivant la technique décrite précédemment, nous avons obtenu un rendement particulièrement élevé de 85 % en tertioamylbenzène distillant à 189°-191°.

La chlorométhylation du tertioamylbenzène a été réalisée par la méthode utilisée précédemment pour le paratertiobutylbenzène, en mettant en œuvre, comme catalyseur, le chlorure stannique. La réaction a été entreprise sur 0,33 mol. d'hydrocarbure. L'isolement du dérivé chlorométhylé produit a été conduit comme dans le cas déjà décrit.

La rectification a fourni une première fraction $Eb_{30} = 120\text{-}122°$ formée de carbure non entré en réaction, et une deuxième fraction $Eb_{20} = 149°$ qui n'est autre que le produit cherché.

Ce composé analysé a donné le résultat :

Cl = trouvé : 17,83
Cl % théorie : 18,06

Le rendement brut est de 40 % ; il s'élève à 60 % si l'on tient compte du carbure récupéré.

Aldéhyde paratertioamylbenzoïque

Cet aldéhyde fut préparé pour la première fois en 1938 par la Société du Pont de Nemours (23) à partir du benzène, de l'oxyde de carbone et du chlorure d'amyle, en suivant la technique décrite par Gattermann. Depuis, on ne trouve plus mention de cet aldéhyde.

Notre première idée, relativement à la préparation de cet aldéhyde à partir du chlorométhyl-1 tertioamyl-4 benzène était d'employer d'abord la décomposition par l'eau du produit d'addition du chlorométhylé envisagé à l'hexaméthylènetétramine, et ensuite l'autre mode de transformation du chlorométhylé sous l'influence d'une solution alcoolique chaude d'hexaméthylènetétramine. Mais il nous a été impossible de provoquer la formation du sel quaternaire qui nous était nécessaire.

Nous avons donc préparé l'aldéhyde à partir du dérivé chlorométhylé du paratertioamylbenzène et l'hexaméthylène tétramine en employant la technique décrite au sujet du paratertiobutyl benzaldéhyde. Nous avons obtenu un rendement de 75 à 80 % (indiqué par le poids de semicarbazone).

Nous avons caractérisé cet aldéhyde par sa *semicarbazone* F. 216° (pour laquelle le dosage d'azote a donné le résultat suivant :

N % trouvé : 18,10
N % théorie : 18,01

Cet aldéhyde donne une oxime huileuse, $Eb._{23} = 191\text{-}193°$, un dosage d'azote a donné le résultat :

N % trouvé : 7,33
N % théorie : 7,33

Pour fixer sur le noyau benzénique, la position du groupement carbonylé, nous avons oxydé cet aldéhyde par l'acide chromique :

A 1,50 g. d'aldéhyde pesé dans un ballon, nous ajoutons en refroidissant 9,50 g. d'acide chromique dissous dans l'acide acétique aqueux (95 cm^3).

Nous chauffons ensuite jusqu'à franche coloration verte du

mélange. Après avoir distillé une partie de l'acide acétique, nous isolons par essorage un produit pulvérulent, incolore, peu soluble dans l'eau qui, après cristallisation dans l'alcool, est caractérisé comme étant de l'acide téréphtalique.

Le groupement aldéhyde est donc situé en position para par rapport au groupement alcoyle tertiaire.

Produits accessoires accompagnant l'aldéhyle :

Dans les eaux mères chlorhydriques provenant de la préparation de l'aldéhyde, nous avons pu caractériser :

1° *le chlorométhylate d'hexaméthylènetétramine*, par son point de fusion F. 195° et le dosage de chlore qui a fourni le résultat suivant :

Cl % trouvé : 18,60
Cl % théorie : 18,63

2° *du chlorhydrate de monométhylamine* et des traces de *triméthylamine*.

Nous n'avons pas pu isoler du mélange la benzylamine correspondant à l'aldéhyde préparé.

Nous avons d'autre part obtenu quelques composés se rattachant à l'aldéhyde paratertioamylbenzoïque : l'alcool paratertioamyl benzylique, la paratertioamyl benzylamine.

L'alcool paratertioamyl benzylique

a été obtenu par saponification de l'acétate correspondant, résultant lui-même de l'action de l'acétate de potassium sur le chlorométhyl-1 tertioamylbenzène en solution acétique contenant de l'anhydride. On obtient un acétate sous forme d'un liquide incolore, peu odorant, distillant à 159° sous 15 mm. de densité $D^{\circ}_{0} = 0,9958$; l'indice de saponification a été trouvé égal à I.S. = 255 alors que la valeur théorique pour

$$(C_2H_5)\,(CH_3)_2 - \underset{(4)}{C} - C_6H_4 - \underset{(1)}{CH_2} - OCO - CH_3$$

est égale à I.S. = 254.

La saponification de cet ester acétique a été faite par ébullition avec de la potasse alcoolique.

L'alcool isolé est un liquide $Eb_{30} = 146°$, incolore, à peu près inodore, de densité $D^{\circ}_{0} = 0,9712$ et répond à la formule :

$$(C_2H_5)\,(CH_3)_2 - \underset{(4)}{C} - C_6H_4 - \underset{(1)}{CH_2OH}$$

La paratertioamyl benzylamine, de formule

$$(C_2H_5)\,(CH_3)_2.\,C - C_6H_4 - CH_2 - NH_2$$

prend naissance dans la réduction de l'oxime de l'aldéhyde paratertioamyl benzoïque par le sodium et l'alcool.

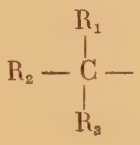
Cette base est incolore, un peu odorante, $Eb._{35} = 142\text{-}143°$. Elle contient 13,81 % d'azote (théorie N % 13,79).

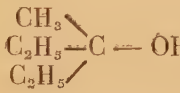
Son picrate fond à 208°, dosage d'azote :

N % trouvé : 13,81
N % théorie : 13,79

ALDÉHYDE (MÉTHYL-DIETHYL-CARBINYL)-4 BENZOIQUE

Nous avons cru bon d'utiliser le mode de nomenclature ci-dessus qui nous a semblé particulièrement propre à la désignation de composés portant au noyau un carbone tertiaire :

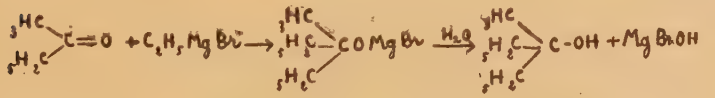


Le *méthyldiéthyl carbinol* : 

a dû être préparé au laboratoire, comme matière première devant conduire à l'aldéhyde sus indiqué.

Cet alcool a déjà été préparé par Pariselle et Simon (24) ainsi que par Favorski et Mme Zalessky (25) et par Franck C. Whitmore et D. E. Badertschen (26) en faisant agir le bromure d'éthyl magnésium sur la méthyl-éthyl-cétone. Le premier auteur indique un rendement de 65 %, les deux derniers ne donnent pas de rendement.

La réaction s'effectue suivant le schéma :



Nous avons repris cette méthode en opérant comme suit : Dans un ballon à trois tubulures, on introduit : 24 g. de magnésium préalablement séché (1 mol.) on ajoute une quantité suffisante d'éther pour le recouvrir et on verse goutte à goutte 109 g. (1 mol.) de bromure d'éthyle mélangé à son volume d'éther. La réaction, amorcée par chauffage au bain-marie, est abandonnée à froid pendant 2 heures. Puis on chauffe au bain-marie pendant le même temps.

Dans le mélange bien refroidi, on ajoute ensuite, en agitant, une solution à parties égales de méthyléthylcétone 72 g. (1 mol.) dans l'éther, et enfin on chauffe au bain-marie pendant quatre heures.

Après refroidissement, le contenu du ballon est décomposé par de l'eau glacée, et le précipité de magnésie dissous dans la quantité suffisante d'acide chlorhydrique dilué.

Le méthyléthylcarbinol formé est ensuite extrait du produit de la réaction par l'éther à plusieurs reprises, puis les solutions éthérées sont lavées à l'eau et séchées sur le sulfate de sodium anhydre. L'éther est distillé, et le résidu obtenu est soumis à une rectification. Le produit pur distille à $Eb._{760} = 122\text{-}123°$. Le rendement a été de 65 %. Cet alcool nous a servi par la suite à préparer le *chlorure de méthyldiéthylcarbonyle*.

Ce chlorure avait déjà été préparé par Schreiner (26) en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans l'alcool tertiaire. Cet auteur ne donne pas de rendement.

Nous avons réalisé la même transformation d'une part au moyen de gaz chlorhydrique (rendement 80-85 %) et d'autre part par la méthode au chlorure d'acétyle (rendement 70 à 75 %). Ce chlorure pur distille à $Eb._{760} = 116$.

Il a permis à Schreiner de préparer le méthyldiéthylcarbinylbenzène (27) à partir de 1 mol. de chlorure d'alcoyle, 10 mol. de benzène et de Cl_3Al, employé dans la proportion de 20 % du poids de chlorure d'alcoyle. Le rendement n'est pas indiqué.

De notre côté, en suivant la méthode utilisée pour la préparation du tertiobutylbenzène, nous avons obtenu un rendement de 70 à 75 %. L'hydrocarbure obtenu distille à 204-206°.

Il nous a permis de réaliser la production d'un *dérivé chlorométhylé encore inconnu*. Nous avons traité le carbure précédent par l'oxyde de méthyle chlore dans les conditions mêmes précédemment décrites. Par distillation répétée, nous avons finalement isolé :

une fraction $Eb._{65} = 132\text{-}133°$ formée de carbure récupéré et une fraction $Eb._{27} = 162\text{-}163°$ pour laquelle l'analyse a donné le résultat suivant :

Cl % trouvé : 16,68
Cl % théorie : 16,86 pour

$$(CH_3)\ (C_2H_5)_2 - \underset{(4)}{C} - C_6H_4 - \underset{(1)}{CH_2Cl}$$

C'est donc le dérivé chlorométhylé cherché, obtenu avec un rendement de 35 à 36 %, et, si l'on tient compte du carbure récupéré, de 64 à 66 %.

C'est un liquide incolore, sans odeur particulière.

$D°_0 = 1{,}0165$.

Aldéhyde (méthyl-diéthyl-carbinyl)-4 benzoïque

Cet aldéhyde n'était pas encore signalé, semble-t-il dans la littérature. Nous l'avons obtenu en faisant agir l'hexaméthylènetétramine sur le dérivé chlorométhylé du méthyldiéthylcarbinylbenzène en solution alcoolique, suivant la technique employée précédemment (rendement = 75-80 %).

C'est un liquide incolore, d'odeur assez forte, dont les constantes sont les suivantes : $Eb._8 = 141°$ $D.°_0 = 0,997$.

Nous n'avons pas tenté de préparer l'aldéhyde à partir du produit d'addition de l'hexaméthylènetétramine au dérivé chlorométhylé, car nous n'avons pas pu arriver à ce composé d'addition.

L'aldéhyde a été caractérisé par sa *semicarbazone* F. 198-199° dont le dosage d'azote nous a donné le résultat

N % trouvé : 16,70
N % théorie : 17

L'oxime est un produit sirupeux, $Eb._{17}$ vers 184-185° (avec décomposition) que nous n'avons pas pu obtenir à l'état pur, comme l'indique l'analyse. Le dosage d'azote nous a donné le résultat :

N % trouvé : 6,35
N % théorie : 6,82

Comme produits accessoires, nous n'avons pu caractériser que du chlorhydrate de monométhylamine (Cl % dosé : 52,03, théorie 52,50) et de la triméthylamine.

Dérivés de l'aldéhyde :

Alcool (méthyl-diéthyl-carbinyl)-4 benzylique :

L'acétate de cet alcool a été obtenu en faisant réagir le dérivé chlorométhylé du méthyldiéthylcarbinylbenzène sur l'acétate de potassium en milieu acétique.

C'est un liquide incolore, inodore. $Eb._{35} = 194-195°$, de densité $D°_0 = 0.9952$.

Une détermination de l'indice de saponification de cet ester nous a donné le résultat :

I.S. trouvé = 242
I.S. théorie = 238 pour :

$$(C_2H_5)_2\ (CH_3) - \underset{(4)}{C} - C_6H_4 - \underset{(1)}{CH_2} - OCO - CH_3$$

La saponification de cet acétate a conduit à l'alcool (méthyl-diéthylcarbinyl) benzylique lui-même

$$(C_2H_5)_2\ (CH_3) - \underset{(4)}{C} - C_6H_4 - \underset{(1)}{CH_2OH}$$

c'est un liquide incolore, peu odorant, $Eb._{30} = 173-174°$

$D°_0 = 0.9682$

La (méthydiéthylcarbinyl)-4 benzylamine, de formule :

$$(C_2H_5)_2\ (CH_3) - \underset{(4)}{C} - C_6H_4 - \underset{(1)}{CH_2} - NH_2,$$

fut obtenue par réduction de l'oxime de l'aldéhyde précédent, à l'aide de sodium et d'alcool absolu.

C'est un liquide incolore d'odeur faible. $Eb._{24} = 160\text{-}161°$.

Elle a été caractérisée par son picrate, F. 183°. Le dosage d'azote effectué sur ce dernier a donné le résultat :

N % trouvé : 13,30
N % théorie : 13,33

ALDÉHYDE (TRIÉTHYL-CARBINYL)-4 BENZOIQUE

Préparation du triéthyl carbinol :

Cet alcool a été préparé par Stas (28) à partir de la diéthylcétone (40 g.) sur laquelle il faisait réagir le bromure d'éthyl magnésium (magnésium 12 g., bromure d'éthyle 60 g.) avec un rendement de 91 % ; il a été préparé de même par Franck C. Whitmore et D.-E. Badertschen (26) qui indiquent avoir obtenu un rendement de 74 %.

En opérant comme pour la préparation du méthyldiéthylcarbinol, nous avons obtenu un rendement de 75 %.

La préparation du *chlorure de triéthylcarbinyle* a été réalisée au moyen de gaz chlorhydrique sec (rendement 80 à 85 %) et par le chlorure d'acétyle (rendement 70 à 75 %). Le produit pur distille à $Eb._{760} = 143\text{-}144°$.

Le triéthylcarbinylbenzène a été obtenu comme les carbures précédents par la méthode de Friedel et Crafts appliquée au mélange de chlorure de triéthylcarbinyle et de benzène.

En suivant le mode opératoire décrit précédemment, nous avons obtenu un rendement de 70 à 75 % en triéthylcarbinylbenzène, $Eb._{760} = 220\text{-}222°$.

Le dérivé chlorométhylé n'a pas été signalé jusqu'à présent. Nous avons effectué la chlorométhylation du triéthylcarbinylbenzène de a même manière que pour les carbures précédents.

La rectification du produit brut obtenu a donné : une fraction de carbure récupéré $Eb._{27} = 128°$ et une fraction $Eb._{25} = 172\text{-}173°$ dont le dosage de chlore a fourni le résultat suivant :

Cl % trouvé : 15,75
Cl % théorie : 15,81

Nous avons donc affaire au dérivé chlorométhylé du triéthylcarbinylbenzène.

$$(C_2H_5)_3 - \underset{(4)}{C} - C_6H_4 - \underset{(1)}{CH_2Cl}$$

C'est un liquide incolore, sans odeur particulière : $D°_0 = 1{,}004$.

Préparation de l'aldéhyde triéthylcarbinyl-4 benzoïque :

$$(C_2H_5)_3 - C(4) - C_6H_4 - CHO(1)$$

Cet aldéhyde n'est pas signalé jusqu'à présent. Nous l'avons obtenu avec un excellent rendement (85 à 90 %) à partir de l'hexaméthylènetétramine et du dérivé chlorométhylé précédent, en solution alcoolique.

C'est un liquide d'odeur aromatique, dont les constantes sont les suivantes $Eb._3 = 134\text{-}135°$ $D°_0 = 0{,}9652$.

Sa *semicarbazone* a un point de fusion F. 198°. Le dosage d'azote effectué sur cette dernière a donné le résultat :

N % trouvé : 16,04
N % théorie : 16,09

Son oxime est un liquide sirupeux, $Eb._{20}$ vers 190-192°. Le dosage d'azote effectué sur l'oxime nous a donné le résultat :

N % trouvé : 6,13
N % théorie : 6,39

quelque peu insuffisant, en raison sans doute d'une décomposition au moment de la rectification.

Par oxydation chromique de l'aldéhyde décrit ci-dessus, nous avons obtenu de l'acide téréphtalique, ce qui prouve bien que le groupement aldéhyde est en position *para* par rapport au reste triéthylcarbinyle.

Produits secondaires de la réaction :

Nous n'avons pu caractériser que du chlorhydrate de monométhylamine (Cl. dosé 51,70 %), avec présence de triéthylamine.

Se rattachant à l'aldéhyde triéthylcarbinylbenzoïque, nous avons préparé les composés suivants :

Alcool (triéthyl carbinyl) benzylique

Nous avons préparé cet alcool à partir de son ester acétique. Ce dernier a été obtenu par estérification du chlorométhyl-1 triéthyl-4 benzène, par l'acétate de potassium. C'est un liquide incolore, peu odorant, $Eb._{22} = 196\text{-}197°$ $D°_0 = 0.9910$. La mesure de l'indice de saponification a donné le résultat :

I.S. trouvé : 220
I.S. théorique : 225 pour

$$(C_2H_5)_3 - C(4) - C_6H_4 - CH_2(1) - OCO - CH_3$$

L'alcool obtenu par saponification par la potasse alcoolique est une liquide incolore, dépourvu d'odeur $Eb._9 = 149°$ $D°_0 = 0{,}9958$ de formule $(C_2H_5)_3 - C - C_6H_4 - CH_2OH$.

La paratriéthylcarbinylbenzylamine, de formule :

$$(C_2H_5)_3 - C - C_6H_4 - CH_2NH_2,$$

obtenue par réduction de l'oxime de l'aldéhyde paratriéthylcarbinylbenzoïque, est un liquide incolore, d'odeur faiblement aromatique. $Eb._8 = 155\text{-}156°$ de densité $D^{20}_{20} = 0{,}8977$.

Nous avons caractérisé ce dérivé de la benzylamine par son picrate, F. 162-163° dont le dosage d'azote a donné le résultat :

N % trouvé : 12,99
N % théorie : 12,90

ALDÉHYDE (MÉTYHL-ÉTHYL-PROPYL) CARBINYL - 4 BENZOIQUE

La préparation du méthyléthylpropylcarbinol a été effectuée à partir de la méthyléthylcétone sur laquelle nous avons fait réagir le bromure de propylmagnésium, en suivant la technique déjà décrite. Cet alcool tertiaire avait déjà été préparé à partir des mêmes composés d'abord par Halse (29) puis par Franck C..C. Whitmore (26) qui indique un rendement de 65,6 %.

Nous avons obtenu, de notre côté, un rendement de 65 %. ($Eb._{760} = 142\text{-}143°$).

Pour la préparation du chlorure de *méthyléthylpropylcarbinyle*, nous avons utilisé l'action d'un courant de gaz chlorydrique sec sur l'alcool tertiaire précédent (rendement de 80 à 85 %). Nous avons également utilisé l'action du chlorure d'acétyle sur ce même alcool tertiaire (rendement de 70 à 75 % en chlorure d'alcoyle $Eb._{760}$ 135 à 138°).

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow & & \\ C_2H_5 - & C & - Cl \\ C_3H_7 \nearrow & & \end{matrix}$$

En appliquant la méthode de Friedel et Krafts au mélange de ce chlorure de méthyléthylpropylcarbinyle et de benzène, nous avons obtenu le carbure : (méthyléthylpropylcarbinyl) benzène

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow & & \\ C_2H_5 - & C & - C_6H_5 \\ C_3H_7 \nearrow & & \end{matrix}$$

$Eb._{15} = 110\text{-}112°$, avec un rendement de 70 à 75 %.

Ce rendement est supérieur à un rendement (44 %) indiqué par Halse pour la préparation de ce même carbure, en opérant sur 1 mol. de chlorure d'alcoyle, 10 mol. de benzène, et Cl_3Al

dans la proportion de 20 p. 100 en poids de l'halogénure d'alcoyle (29).

Le dérivé chlorométhylé du méthyléthylpropyl benzène n'a pas été signalé jusqu'à présent.

Pour sa préparation nous avons employé la technique de chlorométhylation déjà employée pour les carbures précédents. Après avoir récupéré une certaine quantité de carbure $Eb._{12} = 108\text{-}110°$, nous avons isolé par distillation une fraction $Eb._{17} = 163°$ qui, analysée, a donné le résultat :

Cl trouvé : 15,70 15,76
Cl % théorie : 15,81

C'est le chlorométhyl-1 (méthyléthylpropylcarbinyl)-4 benzène. Le rendement a été de 30 à 32 % et s'élève à 63-65 % si l'on tient compte du carbure non entré en réaction.

Préparation de l'aldéhyde para (méthyléthylpropylcarbinyl) benzoïque :

Cet aldéhyde, dont il n'a pas été fait mention jusqu'à présent dans la littérature, a été obtenu avec un bon rendement (85 à 90 %) par la méthode à l'hexaméthylènetétramine en milieu alcoolique.

C'est un liquide incolore, sans odeur, $Eb._9 = 156°$, de densité : $D°_0 = 0.9940$, se transformant à l'oxydation chromique en acide téréphtalique.. Le groupement aldéhyde est donc situé en position *para* par rapport au groupement alcoyle tertiaire.

La *semicarbazone* a un point de fusion F. 197-198°.

Un dosage d'azote effectué sur cette dernière a donné le résultat :

N % trouvé : 16,10
N % théorie : 16,09

Il donne une oxime huileuse $Eb._{12} =$ vers 190° que nous n'avons pu purifier par distillation par suite d'une décomposition. Dosage d'azote :

N % trouvé : 5,86
N % théorie : 6,39.

Produits secondaires de la réaction :

Nous avons seulement caractérisé du chlorhydrate de monométhylamine (Cl % dosé 51,41).

A partir du chlorométhyl-1 (méthyléthylpropylcarbinyl)-4 benzène, nous avons préparé :

l'acétate de l'alcool para (méthyléthylpropylcarbinyl)

benzylique, par estérification à l'aide de l'acétate de potassium.

Cet acétate est un liquide incolore d'odeur faible :

$Eb_{15} = 181°$ $D°_0 = 0.9856$.

Une mesure d'indice de saponification a donné le résultat :

I.S. trouvé = 216

I.S. théorie = 226 pour

ALDÉHYDE DIMÉTHYL-2,4 TERTIOBUTYL-6 BENZOIQUE

Le point de départ pour la préparation de l'aldéhyde a été le tertio-butyl-métaxylène. Ce produit, répondant à la formule :

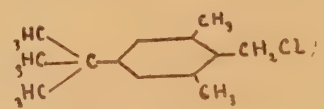
rectifié, donnait $Eb_{747} = 200\text{-}202°$.

Il a été soumis à la chlorométhylation et le dérivé chlorométhylé obtenu a été traité par l'hexaméthylènetétramine.

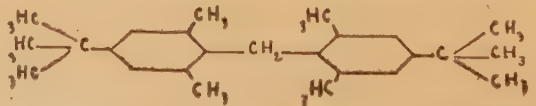
Chlorométhylation du diméthyl 2,4 tertio butyl 6-benzène :

Cette opération a été tout d'abord effectuée en 1941 par Reynold, C. Fuson, J. J. Denton et J. W. Kneisley (30) par action de l'acide chlorhydrique et de l'aldéhyde formique sur le tertiobutyl-métaxylène, en présence de Cl_2Zn, selon la technique décrite par Nauta et Dienske (31).

D'après ce procédé, à une molécule de carbure on ajoute une molécule de formol et 250 cm³ d'acide chlorhydrique puis on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans le mélange agité et chauffé à 35° pendant 12 heures. (Rendement non indiqué.) Ces auteurs obtinrent le diméthyl-1,3 chlorométhyl-2 tertiobutyl-5 benzène, de formule $Eb._6 = 124\text{-}125°$.



Outre le composé chlorométhylé, ils isolèrent un produit non chloré F. 135° qu'ils identifièrent comme étant le carbure : di (diméthyl-2,6 tertiobutyl-4 phényl)-méthane, de formule de structure :



Nous avons appliqué, nous-mêmes, la méthode de chlorométhylation qui utilise l'éther méthylique chloré et le chlorure stannique comme catalyseur, et nous avons obtenu le chlorométyl-1 diméthyl-2,4 tertiobutyl-6 benzène. Ce composé distille à 153° sous 17 mm.

Le dosage de chlore a donné le résultat suivant :

Cl % trouvé : 16,56
Cl % théorie : 16,86

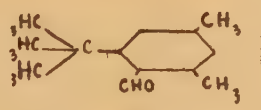
Une partie du carbure, comme dans les cas précédents, n'est pas entrée en réaction. Le rendement brut a été de 60 % et le rendement réel de 73 % en tenant compte du carbure récupéré.

La réaction conduit à un autre composé qu'on peut extraire du résidu de distillation du chlorométhylé. Ce résidu, solide, après recristallisation dans l'alcool, donne de belles aiguilles exemptes de chlore, et de point de fusion F. 135°. Une cryoscopie effectuée dans le benzène nous a donné les résultats suivants :

Poids de benzène : 14,436 g.
Poids de substance : 0,0929 g.
Abaissement du point de congélation, 0°10
d'où P.M. = 310.

Ces cristaux sont vraisemblablement constitués par le carbure : di (diméthyl-2,6 tertiobutyl-4 phényl)-méthane (P.M. = 336) dont la constitution a déjà été donnée plus haut.

Aldéhyde di-méthyl-2,4 tertiobutyl-6 benzoïque :



Cet aldéhyde fut préparé en premier lieu par Baur-Thurgau et A. Bischler (32) en chauffant pendant plusieurs heures parties égales d'acide diméthyl-2,4 tertiobutyl-6 phényl glyoxylique avec de la para totuidine vers 160-170° puis faisant bouillir le produit fondu avec l'acide sulfurique à 50 %.

Il forme des aiguilles F. 60° entraînables à la vapeur d'eau, solubles dans l'éther et les solvants organiques, insolubles dans l'eau, et donnant une oxime fusible à F. 97-98°.

En faisant agir, suivant notre procédé, l'hexaméthylènetétramine sur le chlorométhylé du tertiobutylmétaxylène en solution dans l'alcool, comme il a été indiqué pour les cas semblables, nous avons obtenu le même aldéhyde F. 60° ; nous l'avons identifié par son oxime (F. 97-98°) par sa semicarbazone F. 214° ainsi que par l'acide diméthyl-2,4 tertiobutyl-6 benzoïque, de formule

$$\underset{(6)}{(CH_3)_3\text{-}C} - C_6H_2 \underset{(4)}{(CH_3)} \underset{(2)}{(CH_3)} - \underset{(1)}{COOH}$$

auquel il donne naissance par oxydation permanganique (F. 168°).

L'isolement de l'aldéhyde du produit de la réaction où il se forme ne se fait facilement ni par essorage ni par épuisement à l'éther, il se forme une masse visqueuse d'où l'on extrait l'aldéhyde par entraînement à la vapeur d'eau (rendement 30 % environ).

L'aldéhyde se trouve en effet accompagnée d'un produit solide que l'on retrouve après l'entraînement et que l'on peut essorer.

Ce produit est facilement cristallisable et peut être purifié par dissolution dans l'alcool chaud d'où il se dépose par refroidissement en paillettes cristallines. Ce composé n'est autre qu'un *chlorhydrate d'amine* donnant à l'analyse :

Cl % trouvé : 15,55	N % trouvé : 6,14
Cl % théorie : 15,64	N % théorie : 6,15

Il nous conduit à un picrate cristallisant dans l'alcool en prismes jaunes F. 237-238°.

La considération des résultats analytiques obtenus ci-dessus conduisait à admettre que le chlorhydrate accompagnant l'aldéhyde dérivait de l'amine primaire correspondant à cet aldéhyde. Ceci nous a conduit à préparer cette amine dans un but de comparaison. A cet effet la production de ce composé a été réalisée en appliquant la méthode de Delépine à la combinaison d'addition de l'hexaméthylènetétramine au composé chlorométhylé du tertiobutylmétaxylène.

Nous avons préparé ce sel par le procédé ordinaire en utilisant le chloroforme. C'est un produit incolore, pulvérulent, F. 194-195° contenant 9,66 % de chlore (théorie 10,1 %) difficile à priver complètement de chloroforme.

Nous l'avons hydrolysé par chauffage répété avec un mélange d'alcool à 95° et d'acide chlorhydrique concentré. On obtient ainsi un mélange de chlorure d'ammonium et du chlorhydrate de la diméthyl-2,4 tertiobutyl-6 benzylamine ; on extrait de ce mélange le sel de la benzylamine formée par épuisement à l'alcool absolu à chaud. Le chlorhydrate brut obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool absolu d'où il se dépose en prismes aplatis F. vers 258° (déc.) il contient : Cl % : 15,74 (théorie 15,64 %) il conduit à un picrate F. 237-238° (bloc) (N % 13,08 pour théorie : 13,33).

L'ensemble des données numériques ainsi recueillies démontre l'identité de l'amine formée au cours de la préparation de l'aldéhyde avec la diméthyl-2,4 tertiobutyl-6 benzylamine

$$(CH_3)_3 - \underset{(6)}{C} - C_6H_2\underset{(2)}{(CH_3)}\ \underset{(4)}{(CH_3)} - \underset{(1)}{CH_2} - NH_2$$

La diméthyl-2, 4 tertiobutyl-6 benzylamine libre a été isolée elle-même sous forme d'un liquide un peu sirupeux. $Eb._{28} = 166$-$167°$.

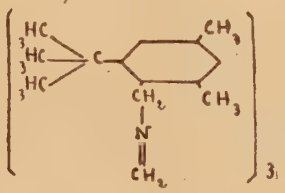
Nous avons mentionné plus haut la production du sel qua-

ternaire d'hexaméthylènetétramine dérivé du chlorométhylé du tertiobutylmétaxylène. Il est à remarquer, au sujet de ce composé que son ébullition avec l'eau le détruit mais ne donne qu'une faible quantité d'aldéhyde fusible à 60°. A côté de ce dernier produit, il apparaît un produit solide, peu soluble dans l'eau, soluble dans le benzène, dans l'alcool chaud. Après cristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles F. 147°. Ce produit ne contient pas de chlore, mais renferme de l'azote.

1) N % trouvé : 6,83
2) 6,86

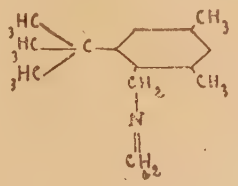
d'autre part, hydrolysé par l'acide chlorhydrique concentré, il donne lieu à la libération d'aldéhyde formique (caractérisé par la réaction de Trillat) et à la production du chlorhydrate signalé plus haut (Cl % dosé : 15,60, picrate F. 237-238°).

Le taux d'azote trouvé se rapproche du chiffre 6,83 % qui correspondrait à la méthylène diméthyl-2,4 tertiobutyl-6 benzylamine.



à considérer sous la forme trimère de triamine, comme l'indique le résultat de la mesure cryoscopique :

Poids de benzène : 15,6 g. Poids de produit : 0,1155 g. abaissement du point de congélation : 0°06, d'où P.M. 608.



(P.M. : 609).

CONCLUSIONS

Les faits passés en revue ou établis au cours de ce travail appellent l'attention sur les points suivants :

1° — Nous indiquons dans la première partie de cette thèse un certain nombre de cas où la préparation d'un aldéhyde à partir d'un dérivé halogéné et de l'hexaméthylènetétramine s'accompagne de la formation d'un produit inattendu qui semble devoir être considéré comme une imine $CH_2=NR$ dérivant de l'aldéhyde formique et d'une amine primaire. Le cas se trouve réalisé de façon particulièrement marquée lorsqu'on décompose par l'eau ou l'alcool aqueux, à chaud, les chlorobenzylates *ortho* et *para* nitrés de l'hexaméthylènetétramine qui, dans les conditions indiquées passent à l'état de tri-(orthonitrobenzyl et tri-(paranitrobenzyl) triméthylène-triamine comme l'ont montré Mayer et English. Le résultat de ces expériences ne comporte pas formation d'aldéhyde. On peut dire ici, sans que l'explication ait une grande portée, que cette particularité peut être due à l'activité particulière du groupement NO_2 ; mais nous avons pu montrer que le sel quaternaire produit par addition du nitrile toluique ω-chloré à l'hexaméthylènetétramine, traité par l'eau bouillante conduit à la production de l'aldéhyde paracyanobenzoïque formée ainsi avec un rendement assez notable bien que soit en jeu ici un groupement CN- que son activité éventuelle rapproche du groupement NO_2.

2° — D'un autre côté, nous avons observé lors de la préparation des aldéhydes paratoluique, paratertiobutylbenzoïque, et diméthyl-2,4 tertiobutyl-6 benzoïque, par la méthode à l'hexaméthylènetétramine, la présence, à leurs côtés, de produits accessoires. Ces derniers, par hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique en solution se scindent en aldéhyde formique et une amine primaire.

3° — Les composés ainsi engendrés résultent peut-être d'une réaction incomplète, mais, en tout cas, leur nature par elle-même, pas plus que la structure de l'hexaméthylènetétramine ne peuvent projeter aucune lumière sur le processus réactionnel conduisant à l'aldéhyde cherché. On ne peut pas affirmer qu'ils soient

des termes de passage véritable entre les produits initiaux et l'aldéhyde final.

Il semble, cependant, en ce qui concerne la transformation du chlorobenzylate d'hexaméthylènetétramine en aldéhyde benzoïque sous l'action de l'eau, qu'il faille admettre la possibilité d'une formation primaire de méthylènebenzylamine et de son isomérisation en benzylidènemétlylamine, avec hydrolyse subséquente de cette dernière. Cette hypothèse, émise par M. Sommelet (8) a été adoptée par Graymore et Davies au cours d'un travail sur ce sujet (33).

4° — Les aldéhydes décrits au cours de la seconde partie de ce mémoire sont caractérisés par l'existence d'une substituant alcoylé tertiaire au noyau benzénique.

5° — La préparation des esters chlorhydriques dérivés d'alcools tertiaires peut être réalisée facilement par action du chlorure d'acétyle.

6° — La chlorométhylation des carbures benzéniques monosubstitués conduit à un rendement voisin de 40 % tandis que lorsqu'il s'agit d'un carbure polysubstitué (diméthyl-2,4 tertiobutyl-6 benzène) ce rendement s'élève à 60 %.

En faisant agir l'hexaméthylènetétramine en solution alcoolique sur ces carbures chlorométhylés, nous avons obtenu les aldéhydes suivants :

para tertiobutylbenzoïque (rendement 65-70 %)
para tertioamylbenzoïque (rendement 75-80 %)
para méthyléthylcarbinylbenzoïque (rendement 75-80 %)
para triéthylcarbinylbenzoïque (rendement 85-90 %)
para méthyléthylpropylcarbinylbenzoïque(rendement 85-90%)
diméthyl-2,4 tertiobutyl-6 benzoïque (rendement 30 %).

(Ces chiffres sont fondés sur le poids des semicarbazones obtenues au cours des divers essais).

Nous avons préparé les sels quaternaires dérivés de l'hexaméthylènetétramine à partir des composés suivants : le chlorométhyl-1 diméthyl-2,4 tertiobutyl-6 benzène, le chlorométhyl-1 tertiobutyl-4 benzène. Ces sels, par ébullition avec l'eau nous ont donné les aldéhydes suivants :

L'aldéhyde paratertiobutylbenzoïque avec un rendement de 30 % et l'aldéhyde diméthyl-2,4 tertiobutyl-6 benzoïque, en très faible quantité.

Les aldéhydes obtenus, qui ne contiennent au noyau qu'une seule substitution hydrocarbonée, ont tous leur groupement aldéhydique en position para.

NOUVEAUX COMPOSES OBTENUS

Aldéhyde *p.* (méthyldiéthylcarbinyl) benzoïque.
Aldéhyde *p.* (triéthylcarbinyl) benzoïque.
Aldéhyde *p.* (méthyléthylpropylcarbinyl) benzoïque

Chlorométhyl-1 (méthyldiéthylcarbinyl)-4 benzène
Chlorométhyl-1 (triéthylcarbinyl)-4 benzène
Chlorométhyl-1 (triéthylcarbinyl)-4 benzène
Chlorométhyl-1 (méthyléthylpropylcarbiny)-4 benzène

p. tertiobutylbenzylamine
p. tertioamylbenzylamine
p. (méthyldiéthylcarbinyl) benzylamine
p. triéthylcarbinyl) benzylamine
Diméthyl-2,4 tertiobutyl-6 benzylamine.

Alcool *para* tertioamylbenzylique
Alcool *para* (méthyldiéthylcarbinyl) benzylique
Alcool *para* triéthylcarbinyl) benzylique

Acétate de l'alcool *p.* tertioamyl benzylique
Acétate de l'alcool *p.* (méthyldiéthylcarbinyl) benzylique
Acétate de l'alcool *p.* (triéthylcarbinyl) benzylique
Acétate de l'alcool *p.* (méthyléthylpropylcarbinyl) benzylique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Butlerow. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1859, **1**, 221.
(2) Wohl. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1886, **19**, 1840.
(3) Duden P. et Scharf M. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1895, **28**, 936.
(4) Losekann G. — *Chem. Ztg.*, 1890, **14**, 1409.
(5) Delépine. — *Thèse de Sciences, Paris*, 1898.
(6) Mark H. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1924, **57**, 1820.
Dickinson R.-G. et Raymond A.-L. — *J. amer. chem. Soc.*, 1923, **45**, 22.
(7) Hock. — *Brevet allemand* n° 139.394.
(8) Sommelet M. — *C. R.*, 1913, **157**, 852.
(9) Deroux. — *Thèse de Doctorat d'Université de Pharmacie, Paris*, 1920.
(10) Hahn F.-L. et Walter H. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1921, **54**, 1531.
(11) Delaby R. — *C. R.*, 1932, **194**, 1249.
(12) Einhorn A. et Prettner A. — *Ann.*, 1904, **334**, 210
(13) Mayer Fr. et English F.-A. — *Ann.*, 1918, **417**, 60.
(14) Trillat J.-A. — *Oxydation des alcools par l'action de contact*, 1902, 78.
(15) Fuson. — *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 654.
(16) Schramm J. — *Monatsh.*, 1888, **9**, 619.
(17) Henry. — *Bull. Acad. roy. Belg.*, 1905, **7**, 357.
1906, **26**, 80.
(18) Boedtker E. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1904 (3), **31**, 966.
(19) Sommelet M. — *C. R.*, 1925, **180**, 1350.
(20) Sommelet M. — *C. R.*, 1913. **157**, 1443.
(21) Verley. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1898 (3), **19**, 70.
(22) Tchichibabine, Elgasine S. et Lengold V. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1928 (4), **43**, 238.
(23) *Soc. du Pont de Nemours*, D. R. P., n° 820.545.
(24) Pariselle et Simon. — *C. R.*, 1921, **173**, 86.
(25) Favorski A. et Mme J. Zalessky-Kibardine. — *Bull. Soc. Chim, France*, 1925, (4), **37**, 1230.
(26) Whitmore F.-C. et Badertscher D.-E. — *J. amer. chem. Soc.*, 1933. **55**, 1559.
(27) Schreiner E.-J. — *J. prakt. chem.*, 1910, **82**, 292.
(28) Stas J. — *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1926, **35**, 383.
(29) Halse O.-M. — *J. prakt. chem.*, 1914, (2), **89**, 452.
(30) Reynold, Fuson C., Denton J.-J. et Kneisley J.-W. — *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2652-53.
(31) Nauta W.-Th. et Dienske J.-W. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1936, **55**, 1000.
(32) Baur-Thurgau et Bischler A. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1899, **32**, 3647.
(33) Graymore et Davies D.-R. — *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 293.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction 7

Première partie :

Remarques au sujet de la préparation des aldéhydes au moyen de l'hexaméthylènetétramine. Anomalies 11
§ 1. Préparation de l'aldéhyde benzoïque à partir du bromobenzylate d'hexaméthylènetétramine 12
§ 2. Préparation de l'aldéhyde benzoïque à partir de l'iodobenzylate d'hexaméthylènetétramine 13
§ 3. Essais de préparation d'aldéhydes benzoïques substitués au noyau par des groupements électronégatifs 13
§ 4. Essais de préparation d'aldéhydes cyanobenzoïques 14
§ 5. Anomalies au cours de la préparation de l'aldéhyde paratoluique 16
§ 6. Réaction anormale dans un essai de préparation de l'aldéhyde triméthyl 1,3,5, benzoïque 17

Deuxième partie :

1) Aldéhyde p. tertiobutylbenzoïque 19
2) — p. tertioamylbenzoïque 25
3) — p. (méthyldiéthylcarbinyl) benzoïque 28
4) — p. (triéthylcarbinyl) benzoïque 30
5) — p. (méthyléthylpropylcarbinyl) benzoïque 32
6) — diméthyl-2,4 tertiobutyl-6 benzoïque 34
Conclusion 39
Nouveaux composés obtenus 41
Bibliographie 43
Table des matières 45

Vu : *le Doyen*,

R. FABRE.

Vu : *le Président de la Thèse*,

M. SOMMELET.

Vu et permis d'imprimer,

le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAIL.

ACHEVÉ D'IMPRIMER
SUR LES PRESSES
DE A. DAVY
NOVEMBRE 1947